Über Methylpseudojonone

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung

der Philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

ALFRED HEGAR

aus

BASEL

STETTEN/BASEL 1934

BUCHDRUCKEREI KARL SCHAHL

Über Methylpseudojonone

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung

der Philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

ALFRED HEGAR

aus

BASEL

STETTEN / BASEL 1934

BUCHDRUCKEREI KARL SCHAHL

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der Philosophischen Fakultät auf Antrag der

Herren Professoren

Dr. H. RUPE und Dr. FR. FICHTER.

BASEL, den 21. Juni 1932.

Prof. Dr. A. BUXTORF
Dekan.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Meinen lieben Eltern

gewidmet!

*

Theoretischer Teil.

Aus Citral und Aceton entsteht bei der Kondensation Pseudojonon. Citral ist kein einheitlicher Körper, sondern besteht aus zwei Stereomeren, einem Citral A und einem Citral B [1] (I). Der Theorie nach erhält Pseudojonon vier Stereomere (II). Gewisse feste Derivate, z. B. die Semikarbazone der isolierten stereomeren Citrale ergeben in ihren Schmelzpunkten deutlich Differenzen [2]. Die Schmelzpunkte der gemischten Stereomeren zeigen daher Mischschmelzpunkte. (Das Semikarbazon des Citral A hat den Smp. 164°, das des Citral B 171°, der Mischschmelzpunkt schwankt zwischen 130° und 164°). Auch auf den Siedepunkt wirkt sich diese Stereomerie aus, indem bei gemischten Stereomeren, besonders bei Pseudojonon, kein scharfer Siedepunkt beobachtet werden kann. Verwendet man nun statt Aceton Methyläthylketon bei der Kondensation, so erhält man ein durch physikalische Methoden kaum trennbares Gemisch von zwei Methylpseudojononen (III a u. b) von verschiedener Struktur, wobei bei jedem dieser Strukturisomere die stereochemischen Verhältnisse die gleichen wie bei Pseudojononen sind. Bei der Cyclisation des „Pseudojonons" entstehen zwei isomere Veilchenriechstoffe, die Jonone (IV a u. b), die sich durch die Lage der Doppelbindung im Ring unterscheiden. Das „Methylpseudojonon" läßt sich ebenfalls durch Cyclisation in Methyljonone umwandeln, das natürlich noch weniger einheitlich als das Jonon ist, da zu den beim Jonon vorhandenen Isomerien noch die Strukturisomerie des Ausgangsmaterials, der Methylpseudojonone, hinzukommt.

Nach den Angaben des D. R. P. 150827 [27] sollen sich zwar die Strukturisomeren der Methyljonone α und β durch fraktionierte Umwandlung in Bisulfitverbindungen trennen lassen. Diese

Trennung hat indessen, abgesehen von ihrer Unvollständigkeit, den großen Nachteil vom theoretischen Standpunkt, daß sie keinen Aufschluß gibt über die Struktur der erhaltenen Isomeren. Aufgabe meiner Untersuchung war nun, die beiden strukturisomeren Methylpseudojonone (III a u. b) einzeln synthetisch darzustellen und zu charakterisieren. Es war zu erwarten, daß die aus struktureinheitlichen Methylpseudojononen erhaltenen Methyljonone sich in ihrer Geruchsnüance unterscheiden würden, und es bestand die Möglichkeit, einen besonders reinen Veilchenduftstoff in den einheitlichen Methyljononen zu finden.

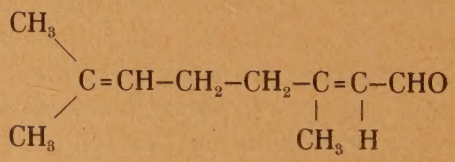
Zur Nomenklatur sei noch bemerkt, daß ich die beiden isomeren Methylpseudojonone mit den Buchstaben a und b bezeichne, in dem Sinne, daß a das Isomere mit der weniger verzweigten Kette bedeutet und b das andere, mit der verzweigteren Kette. Es sind also:

Methylpseudojonon a (Formel III a) = 2,6-Dimethyl-dodeka-2,6,8,-trien-on-10.

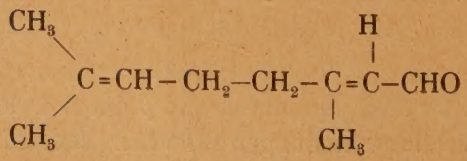
Methylpseudojonon b (Formel III b) = 2,6,9-Trimethyl-undeka-2,6,8,-trien-on-10.

Wie vorauszusehen war, besitzt das Isomere mit der weniger verzweigten Kette den höheren Siedepunkt. Das gleiche läßt sich voraussehen für die aus den struktureinheitlichen Pseudoderivaten zu erhaltenden Methyljonone. Es ist also zu erwarten, daß die von mir gewählte Bezeichnungsweise der Nomenklatur entspricht, die in dem oben erwähnten Patent für die vermittelst der Bisulfitverbindungen isolierten Methyljonone vorgeschlagen worden ist (Methyljonon α und β mit höherem Siedepunkt: a, mit niederem Siedepunkt: b).

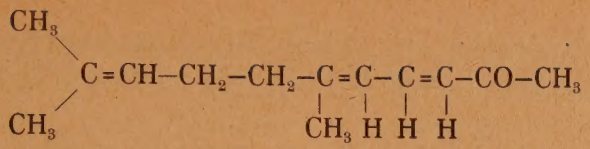
I. 1.



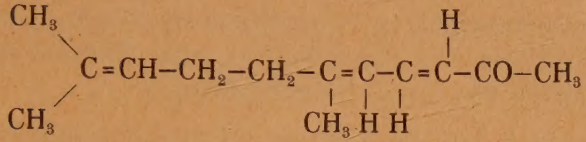
2.



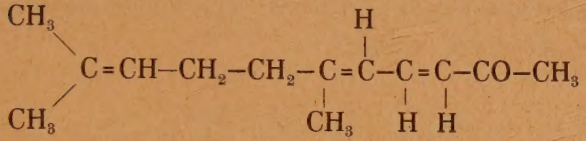
II. 1.



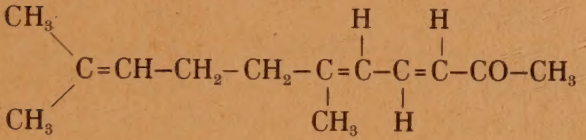
2.



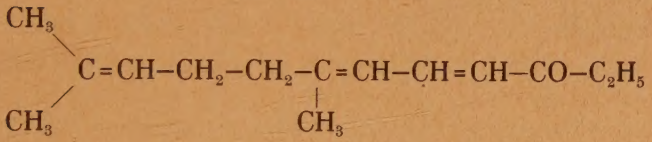
3.



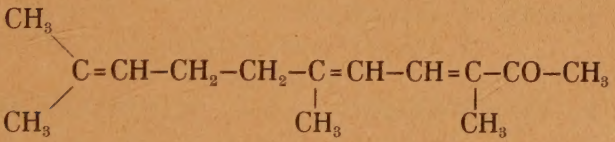
4.



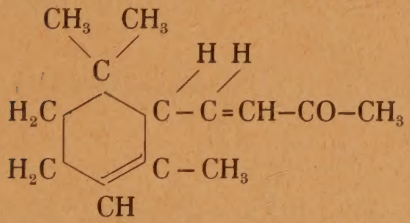
III. a



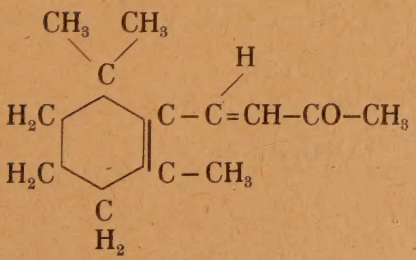
b



IV. *α*



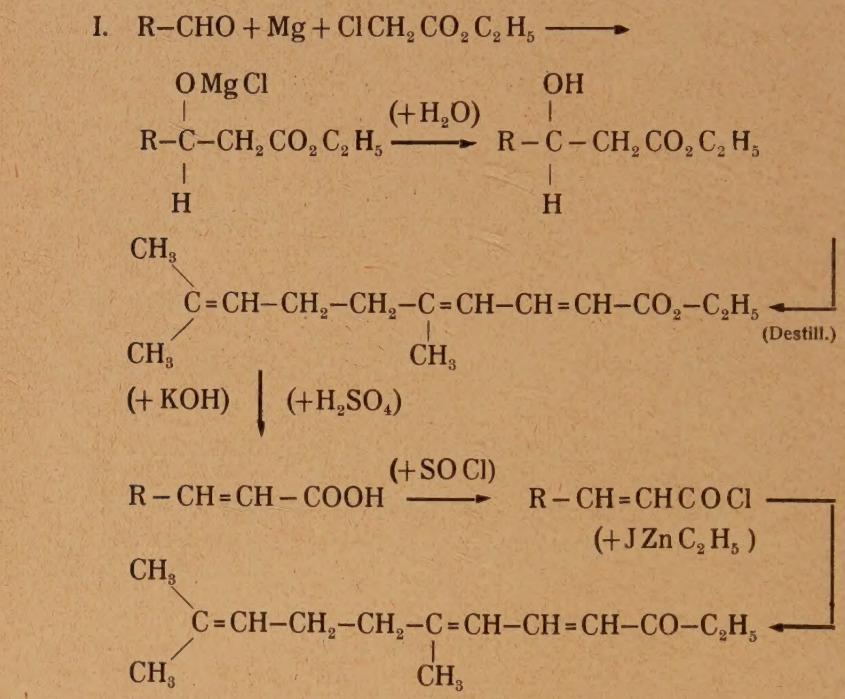
β

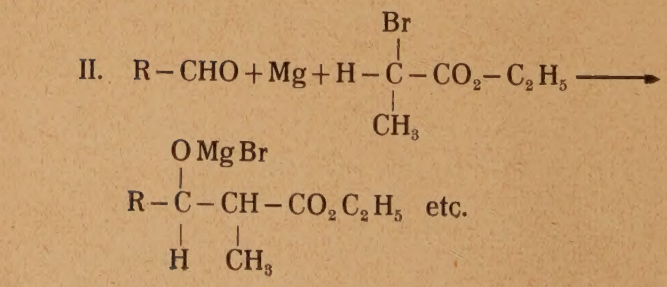


Zur Darstellung der beiden Methylpseudojonone wurden verschiedene Wege versucht, die im Folgenden diskutiert werden.

A) Versuche zur Darstellung der Methylpseudojonone über Citrylidenessigester, Citrylidenessigsäure, Citrylidenacetylchlorid und Jodzinkäthyl, resp. Citrylidenmethylessigester etc. (und Jodzinkmethyl).

Der zuerst zur Darstellung struktureinheitlicher Methylpseudojonone beschrittene Weg läßt sich durch folgende Formelreihen zum Ausdruck bringen:

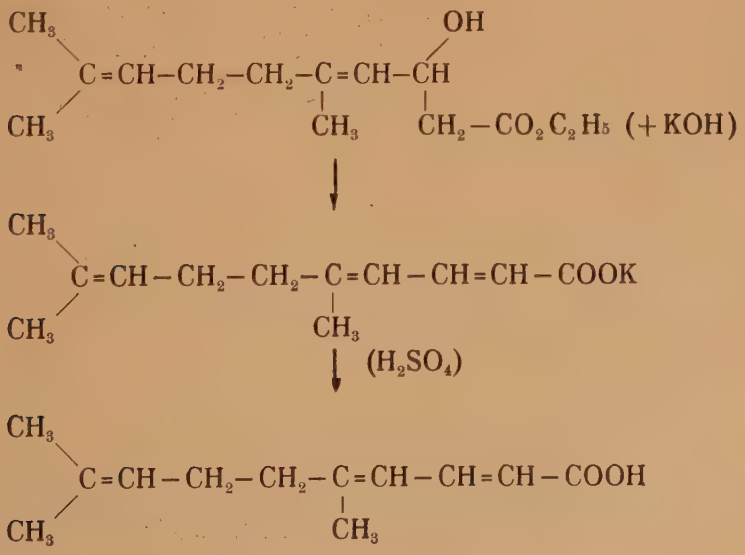




1. Zur Untersuchung des vorgesehenen Weges auf seine Gangbarkeit habe ich zunächst die mit der Darstellung des Citrylidenessigesters beginnende Versuchsreihe (obere Formelreihe) in Angriff genommen.

Citrylidenester habe ich nach der allgemeinen Methode der Kondensation von Halogenfettsäureestern mit Aldehyden gewonnen. An Stelle des von Reformatsky[3] in der ursprünglichen Arbeitsweise verwandten Zinks nimmt man, nach Darzens[3a] Magnesium, das vorteilhaft noch mit Sublimat[4] aktiviert wird. Unter diesen Arbeitsbedingungen läßt sich die Kondensation ganz glatt mit Chloressigester erreichen. Sie führt, nach beschriebener Gleichung, zunächst zu einem β-Oxysäureester, der dann durch Wasserabspaltung und Verseifung die Citrylidenessigsäure liefert.

Das Kondensationsprodukt wird mit angesäuertem Wasser versetzt und der entstandene Dihydro-β-oxycitrylidenessigester entweder im Vacuum destilliert (wobei sich Wasser abspaltet) und dann verseift, oder aber direkt mit den entstandenen Nebenprodukten durch alkoholische Lauge verseift. In letzterem Falle findet unter dem Einfluß der alkoholischen Lauge gleichzeitig eine Wasserabspaltung zur $\Delta\alpha\beta$ Säure statt. Der im ersten Falle durch Vacuumdestillation erhaltene Citrylidenessigester wird ebenfalls mit alkoholischer Lauge verseift, und die freie Säure durch Ansäuren des Reaktionsproduktes erhalten.



2. Umwandlung der Citrylidenessigsäure in Methylpseudojonon über das Säurechlorid [5] resp. Säureamid.

Gereinigte Citrylidenessigsäure wird in ätherischer Lösung unter Zusatz von Dimethylanilin mit Thionylchlorid versetzt.

Die Zugabe von Dimethylanilin dient zur Bindung entstehenden Chlorwasserstoffes, um dadurch die $\alpha\,\beta$ ungesättigte Bindung zu schützen. Citrylidenacetylchlorid wird tropfenweise mit Jodzinkäthyl [6] und das entstandene Methylpseudojonon durch Vacuumdestillation, eventl. durch die Bisulfitverbindung gereinigt (Methylpseudojonon a) (III a).

Zur Darstellung von Methylpseudojonon b (III b) wird an Stelle von Chloressigester α-Brompropionsäureester angewandt, die auch im Handel erhältlich ist, oder statt Brompropionsäureester Brommethylmalonester. Im übrigen sind die Operationen gleich, nur daß noch statt Jodzinkäthyl Jodzinkmethyl angewandt wird. Halogen-Magnesiumalkyl kann nicht genommen werden, da es zu stark auf das Säurechlorid einwirkt und zu tertiären Alkoholen [7] führt, selbst bei Anwendung eines Überschusses an Säurechlorid.

Zur Darstellung der $\Delta\,\alpha\,\beta$-Ketonen aus den Säurechloriden und Jodzinkalkyl sollte eigentlich von den acylierten β-Oxysäurechloriden [8] ausgegangen werden.

$$R-\underset{\displaystyle O-CO-R_1}{\underset{|}{CH}}-CH_2\,CO\,Cl + J\,Zn\,C_2H_5 =$$

$$R-\underset{\displaystyle O-CO-R_1}{\underset{|}{CH}}-CH_2\,CO-C_2H_5 + Zn\,J\,Cl$$

(Verseifung u. H_2O-Abspaltung)

Dies wurde jedoch deshalb nicht ausgeführt, weil bei der Verseifung der acylierten Dihydro-β-oxypseudojonone eine Zerstörung resp. Umwandlung der entstandenen Methylpseudojonone nicht vermieden werden kann. Beim Verseifen mit Säure entstehen wenigstens zum Teil die entsprechenden Jonone oder Terpene, beim Verseifen mit Alkalien werden die Pseudojonone zerstört und verharzen [9].

Leider waren auch die Versuche mit den $\Delta\,\alpha\,\beta$-Säurechloriden und Jodzinkalkylen erfolglos, da eine weitgehende Verharzung weiteres Arbeiten verunmöglichte.

Desgleichen war auch eine Umwandlung der Citrylidenessigsäure in Methylpseudojonon über das Citrylidensäureamid nicht durchführbar, da trotz Schütteln des Äthylesters (auch des Methylesters) mit wässeriger wie auch mit alkoholischer Ammoniaklösung[10] während 14 Tagen nur Spuren ins Amid übergeführt wurden.

Es sei hier noch bemerkt, daß die Citrylidenessigsäure resp. ihr Ester auf andere Art und Weise dargestellt werden kann, als nach dem oben geschilderten Verfahren. Nach Tétry[11] wird Citral mit Jodessigester und Zinkpulver und nachfolgendem Behandeln des Kondensationsproduktes mit 20 % Schwefelsäure in den Citrylidenessigester übergeführt. Die Ausbeute ist jedoch ungünstiger als nach unserem Verfahren. Zu Citrylidenessigester gelangt man auch nach Verley[12] aus Citral, Malonsäuremonoäthylester und Pyridin durch Erhitzen auf ca. 100°.

B) Versuch zur Darstellung des Methylpseudojonons a aus Citrylidenacetonitril und Halogenmagnesiumäthyl.

Säurenitrile lassen sich durch Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen in Ketone überführen. Das Nitril der Citrylidenessigsäure ist leicht zugänglich durch Einwirkung von Citral auf Cyanessigsäure in Gegenwart von Pyridin (Verley)[13].

Auf diesem Wege sollte sich wenigstens das eine der beiden Methylpseudojonone (das mit der weniger verzweigten Kette) darstellen lassen.

$$R{-}CHO + CN{-}CH_2CO_2H =$$

$$R{-}CH{=}\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{C}}{-}CO_2H \longrightarrow R{-}CH{=}CH{-}CN$$

$$R{-}CH{=}CH{-}CN + BrMgC_2H_5 =$$

$$R{-}CH{=}CH{-}\underset{\displaystyle C_2H_5}{\underset{|}{C}}{=}NMgBr \xrightarrow[(+H_2SO_4)]{(+H_2O)}$$

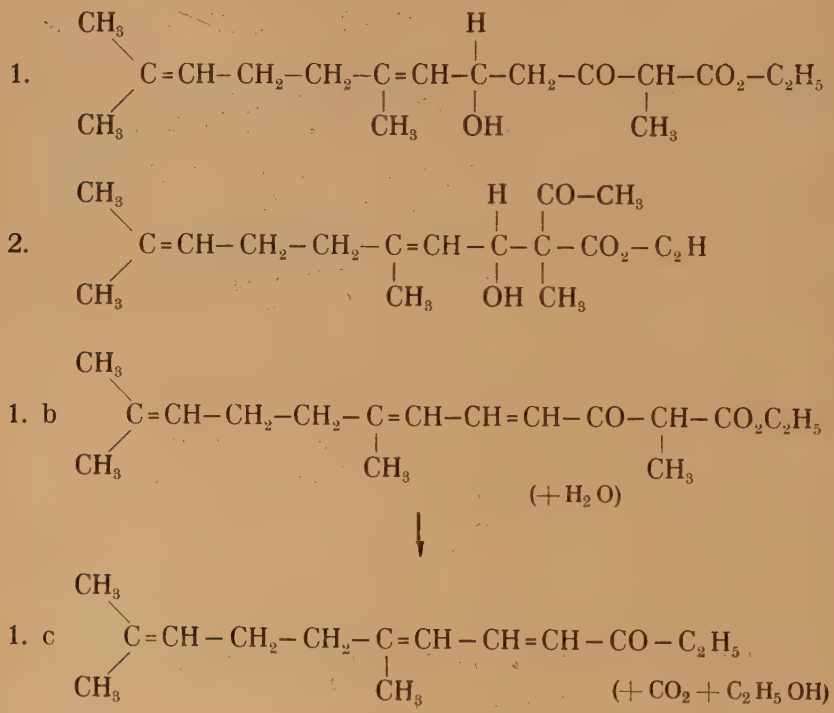
$$R{-}CH{=}CH{-}CO{-}C_2H_5$$

Die Behandlung dieses Nitrils mit Äthylmagnesiumbromid versagte jedoch wegen vollständiger Verharzung des Reaktionsproduktes, sodaß sich die erwartete Reaktion nicht verwirklichen ließ.

C) Versuch zur Darstellung der Methylpseudojonone aus Citral, Magnesium und den beiden isomeren Brommethylacetessigestern in absolut ätherischer Lösung. (Barbier-Reaktion).

Beim Bromieren von Methylacetessigester[14] können durch verschiedenes Vorgehen die beiden isomeren Monobromderivate dargestellt werden. Es sind dies nicht sehr beständige Körper, die sich namentlich bei der Vacuumdestillation zersetzten. Daher mußte die Trocknung dieser Körper nach einem im experimentellen Teil beschriebenen Verfahren vorgenommen werden.

Bei der Barbier-Kondensation dieser Bromderivate mit Citral erhält man zwei isomere Citrylidenmethylacetessigester (oder deren Dihydro-β-oxyderivate), nämlich:



Die Verseifung geschieht entweder nur durch Wasser (Wasserdampf bei der Vacuumdestillation) oder durch sehr verdünnte Natronlauge. Die minimale, tief dunkel gefärbte (unreine) Menge, die nach erfolgter Destillation erhalten wurde, ergab mit Semikarbazid kein festes Derivat (Semikarbazino - Semikarbazone

des Pseudojonons und der Homologen sind fest und kristallisierbar, gewöhnliche Semikarbazone des Pseudojonons ölig. Unreines Pseudojonon liefert mit Semikarbazid im besten Falle nur eine salbenartige Masse[15].)

Nach wochenlangem Stehenlassen des Destillates mit Essigsäure konnte schließlich ein höchst angenehmer Veilchengeruch beobachtet werden. Da Jononkarbonsäureester und Homologe mehr oder weniger geruchlos sind, müssen nach der Destillation die entsprechenden Methylpseudojonone vorgelegen haben, d. h. die Ketonspaltung muß durch den bei der Vacuumdestillation entstandenen, überhitzten Wasserdampf herbeigeführt worden sein. Gleichzeitig dürfte dabei aber auch eine Säurespaltung eingetreten sein.

Der höchst geringen Ausbeute wegen eignete sich dieser Weg nicht zur Darstellung der Methylpseudojonone.

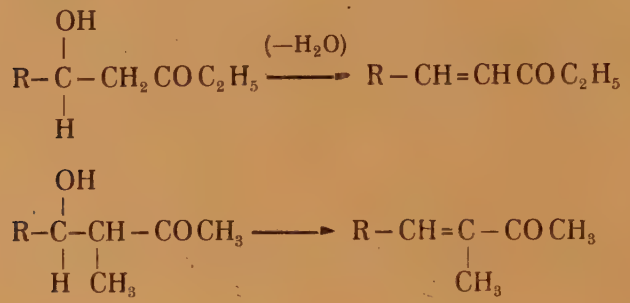
Darstellung der Methylpseudojonone mittelst der halogenierten Methyläthylketone (Barbier-Reaktion).

Nach dem deutschen Patent 201058 von Metzner und Otto[17] lassen sich Veilchenriechstoffe aus Citral darstellen, indem man dieses mit Chloraceton oder Homologen mittelst Magnesiumpulver (auch Zink, Calcium, Strontium und Barium) in absolut ätherischer Lösung kondensiert, zu einem Produkt, das beim Behandeln mit Mineralsäuren Veilchenriechstoffe liefert. Ein derartiger Versuch mit Chloraceton (allerdings in bedeutend kleineren Quantitäten ausgeführt als in der Patentschrift angegeben) führte in den ersten 10 Tagen überhaupt zu nichts, darnach trat eine langsame Gasentwicklung ein. Die Gasentwicklung konnte gut beim Schütteln bemerkt werden. Das Produkt verharzte jedoch bald. Daher wurde versucht, diese Methode etwas zu variieren, indem das Magnesium stark aktiviert wurde. Außerdem zeigte sich, daß die Homologen des Chloracetons besser in Reaktion treten als Chloraceton selbst.

Was die Reaktion selbst betrifft, so sind die Angaben des Patentes irreführend infolge ihrer Unvollständigkeit: es bildet sich aus Chloraceton und Citral kein Pseudojonon, sondern dessen Dihydro-β-oxy-derivat, das durch Kondensation ohne Wasserabspaltung enstanden ist.

$$R{-}CHO + Mg + Cl\,CH_2\,COCH_3 \xrightarrow{(+\,H_2O)} R{-}\underset{\displaystyle CH_2COCH_3}{\overset{\displaystyle OH}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}{-}H$$

Dieser Reaktionsverlauf ergibt sich nicht nur aus der Tatsache, daß das durch verdünnte Essigsäure in Freiheit gesetzte Rohprodukt sich nur unter starker Wasserabspaltung destillieren läßt, sondern auch daran, daß dieses Rohprodukt sich acetylieren resp. benzoylieren läßt. Die auf die erwähnte Art rasch herbeigeführte, energische Barbier-Reaktion führte bei Anwendung von Halogenmethyläthylketonen[18] in erster Linie zu den Methyldihydro-β-oxypseudojononen, die durch Wasserentzug in Methylpseudojonone übergehen.



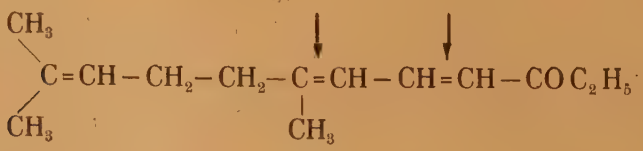
Die Wasserabspaltung kann im Prinzip auf drei Arten bewirkt werden, nämlich:

1. durch einfache Vacuumdestillation

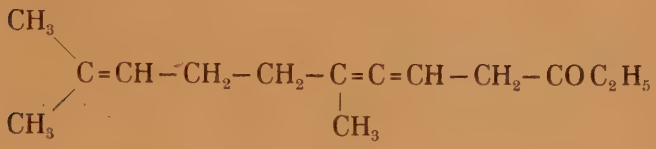
oder 2. mit sauren Mitteln (eventl. konzentrierten, heißen) starken Säuren, Chlorzink etc.[19]

oder 3. mit alkalischen Mitteln (20 % Kalilauge,[20] Natriumäthylat.)

Bei der Wasserabspaltung durch Vacuumdestillation dürfte neben dem gesuchten Methylpseudojonon noch je eine andere isomere Modifikation entstehen, die sich durch die Lage der bei der Wasserabspaltung entstehenden Doppelbindung unterscheidet (sofern nicht eine Umwandlung in Terpene stattfindet). Untersucht wurden diese Isomeren nicht, obwohl eine Möglichkeit der Trennung der Komponenten vorhanden gewesen wäre. Methylpseudojonone sind Verbindungen mit konjugierter Doppelbindung.



Sie ergeben mit Natriumbisulfit eine Anlagerungsverbindung [21] an die $\alpha\beta$-Doppelbindung und lassen sich daher von den andern Isomeren trennen, die bei der Wasserabspaltung vielleicht eine $\beta\gamma$-Doppelbindung haben und deshalb kumulierte Doppelbindungen enthalten.



Die Bildung dieser Isomeren könnte auch die Ursache der überaus großen Verharzung sein. Es bilden nämlich bei der Vacuumdestillation nahezu $^3/_4$ der vorher flüssigen Rohprodukte ein dickes Harz. Ebenso scheinen sie an der tief dunkeln Verfärbung des Destillationsproduktes schuld zu sein. Dieselbe Verfärbung und die Verharzung wurde schon bei der Kondensation mit Methylbrommalonester und Methylbromacetessigester konstatiert. Auffallend ist, daß bei der Vacuumdestillation des Citrylidendihydro-β-oxyessigesters ein absolut helles Destillationsprodukt erhalten wird. Der Siedepunkt ist aber ebenso wenig konstant wie bei den vorher erwähnten Kondensationsprodukten. Ob bei Citrylidenessigester ebenfalls eine weitere, isomere Form angenommen werden darf, kann hiermit nicht entschieden werden. Denn einerseits ist auch die Verharzung bei der Destillation des Dihydro-β-oxycitrylidenessigesters lange nicht so groß wie bei den andern Kondensationsprodukten und außerdem wirken hier die auf Seite 1 angedeuteten Stereomie-Verhältnisse auf den Siedepunkt ein, sodaß wegen der Unschärfe des Siedepunktes des Citrylidenessigesters auf eine andere, isomere Form nicht geschlossen werden darf. Anderseits entsteht bei der Verseifung des Citrylidenessigesters eine Säure, die einen unvergleichlich besseren Siedepunkt besitzt als ihr Ester. Die Möglichkeit wäre vorhanden, daß bei der Verseifung die alkalischen Mittel eine Verschiebung der Doppelbindung aus der $\beta\gamma$ in die $\alpha\beta$-Stellung bewirken [22]. Schließlich sei darauf hingewiesen, daß Spuren von Citral und gewissen höher siedenden Nebenprodukten, wie sie bei der Kondensation von Citral mit Chloressigester oder Brom-Methyläthylketon entstehen, die Grenzen des Siedepunktes nach

oben und unten auseinanderschieben. Wahrscheinlich werden dann bei der Verseifung Citral und die Nebenprodukte zerstört, sodaß sie bei der Destillation der Citrylidenessigsäure nicht mehr störend einwirken. Daß verdünnte alkalische Lösungen, z. B. Barytwasser, eine Veränderung auch der Destillationsprodukte der Methyl-dihydro-β-oxypseudojonone herbeiführen, konnte an der starken, klaren Aufhellung der Produkte festgestellt werden. Dieselbe Aufhellung trat auch nach längerer Zeit (2—4 Wochen) besonders in Gegenwart von Wasser ein. Leider gelang es nicht, Schmelzpunktdifferenzen von den Derivaten eines Isomeren des reinen, klaren Methylpseudojonons und dem Derivat des dunkel gefärbten Destillationsproduktes herauszubekommen, da dieses immer leicht verharzt war, auch bei mehrmaligem Destillieren. Geruchlich unterscheidet sich indessen das reine Methylpseudojonon vom dunkel gefärbten Destillationsprodukt.

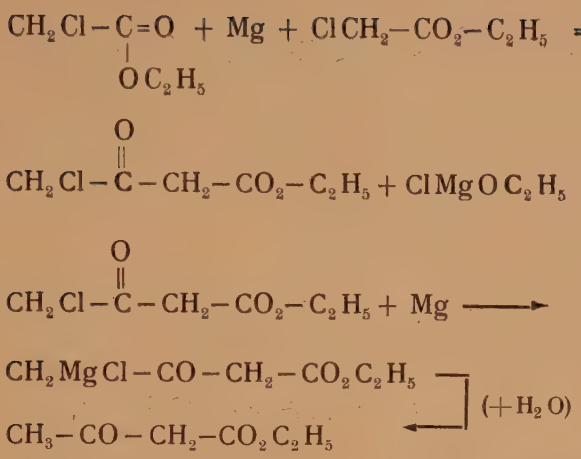
Die Wasserabspaltung mit Säuren (H_2SO_4, HCl) dürfte besonders beim Erwärmen zum Teil zu Verbindungen führen, die vielleicht zu den Terpenen zu rechnen sind. Geruchliche Unterschiede konnten immerhin bemerkt werden. Genaue Untersuchungen wurden jedoch nicht vorgenommen. Außerdem verharzten die Produkte dabei etwas. Aus diesen Gründen wurden die Halogenmagnesiumalkoholate der Citralderivate nur unter Kühlung mit verdünnter Essigsäure versetzt.

Die Wasserabspaltung mit 20% Kalilauge kommt zur Darstellung der Methylpseudojonone nicht in Betracht (Zerstörung und Verharzung). Die Wasserabspaltung mit Natriumäthylat[23] und Methylat ergab immerhin brauchbare Resultate, wenn auch die Ausbeute mäßig und von der Art der Einwirkung empfindlich abhängig war.

Nebenprodukte.

Da neben den Kondensationsprodukten, die gesucht wurden, andere, teilweise recht interessante Produkte entstanden, so werden sie auch im theoretischen Teil kurz behandelt.

1. Bei der Einwirkung von Chloressigester und Magnesium auf Citral in absolut ätherischer Lösung entsteht ein Gemenge von Nebenprodukten, so unter anderm Acetessigester nach folgender Gleichung:

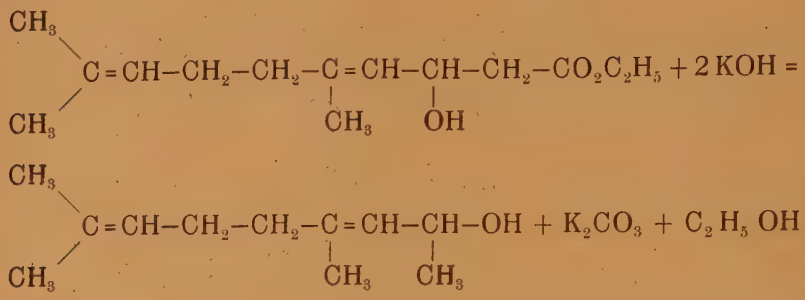


Da Acetessigester auch in der Enolform reagieren kann, so ist zu verstehen, daß die (Halogen)-Magnesiumenolatbildung die Ketogruppe vor weiterer Kondensation (wenigstens zum Teil) schützt.

Es wurde daraufhin versucht, Acetessigester und dessen Homologen, wie Propionylessigester durch ein verbessertes Verfahren in womöglich guter Ausbeute herzustellen. Es zeigte sich nämlich, daß bei der Einwirkung von Chloressigester auf sich selbst in Gegenwart von Magnesium (+ Sublimat) und absolutem Äther ein Acetessigester entstand, der durch chlorhaltige Verbindungen verunreinigt war und durch Destillation davon nicht recht gereinigt werden konnte. Es wurde daher ausprobiert im Überschuß von absolut trockenem Essigester Acetessigester zu erhalten. Es zeigte sich jedoch, daß die Ausbeute an Acetessigester keineswegs so groß war, wie erhofft werden durfte. Die Anteile, die höher als Acetessigester sotten, gaben beim Behandeln mit starken Laugen einen Riechstoff, der stark an Datteln erinnerte und den ich schon beim Verseifen des Citrylidenessigesters, resp. ganz besonders des Dihydro-β-oxycitrylidenessigesters neben dem des Methylgeraniols beobachtet hatte. Um was für einen Riechstoff es sich dabei handelt, konnte nicht mehr festgestellt werden, da beim weiteren Verarbeiten der Riechstoff auf irgendeine Art und Weise zerstört wurde.

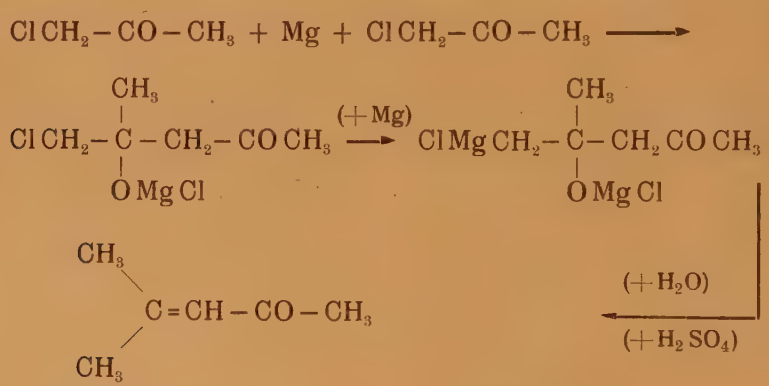
2. Bei der Verseifung des Citrylidenessigesters und erheblich mehr bei der des Dihydro-β-oxycitrylidenessigesters (bis zu 25 % der möglichen Menge) entsteht neben der Citrylidenessig-

säure jedenfalls Methylgeraniol, dessen Bildung man sich nach folgender Gleichung vorstellen kann:

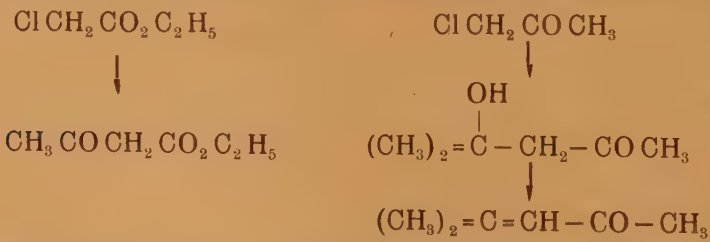


Eine so glatt verlaufende Kohlensäure-Abspaltung aus einer β-Oxysäure ist meines Wissens kaum bis jetzt beschrieben worden.

3. Analog der Chloressigester-Kondensation, die u. a. zu einem verunreinigten Acetessigester führte, wurde angenommen, daß auch halogenierte Ketone in Barbier-Reaktion zu gewissen Kondensationsprodukten zusammen treten könnten, z. B.:



wobei ähnlich wie bei der Chloressigester-Kondensation Acetessigester, bei der des Chloracetons Mesityloxyd entstehen könnte



Wie schon erwähnt, wurde zur Selbstkondensation Chloraceton angewandt, das bei der Barbier-Reaktion träge reagiert.

Mit Semikarbazid konnte aus dem überdestillierten Produkt kein festes Derivat isoliert werden.

4. Beim Versuch, aus Citrylidenacetylchlorid und Jodzinkäthyl Methylpseudojonon herzustellen, wurden zwei Produkte beobachtet:

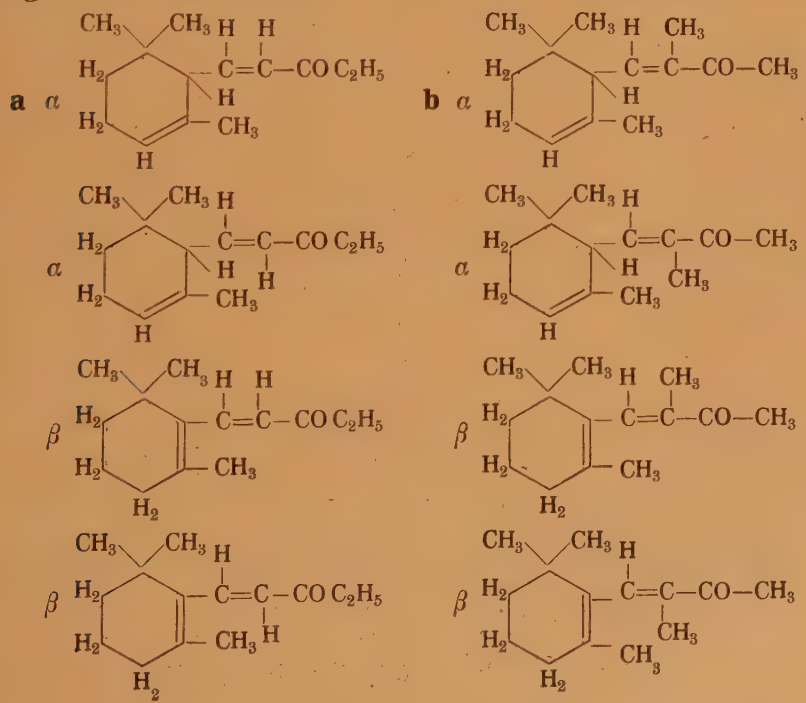
Diäthylsulfon Diäthylsulfid

Sie entstehen offenbar aus überschüssigem Thionylchlorid mit Jodzinkalkyl, das zuerst Diäthylsulfoxyd bildet. Die Bildung eines Sulfoxydes aus Thionylchlorid und Organzinkverbindung ist nicht überraschend, da die Bildung von Sulfoxyden aus $SOCl_2$ und Organomagnesiumverbindungen schon lange bekannt ist[24].

Die Sulfide entstehen wahrscheinlich durch Reduktion des Sulfoxydes durch $JZnC_2H_5$, das Sulfon vielleicht durch Luftoxydation, bei 100° sind die Sulfoxyde noch stabil.

Cyclisation der Methylpseudojonone.

Bei der Cyclisation des Methylpseudojonons a und b (zu je 4 Stereomeren) erhält man die Methyljonone a und b, die aus je zwei Isomeren entsprechend den Jononen α und β und diese wiederum aus je zwei Stereomeren bestehen, wie dies am besten folgende Formeln erläutern:



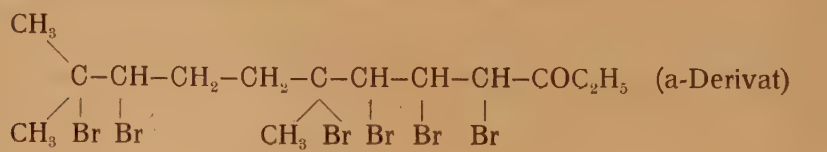
Wegen der geringen Menge, die zur Cyclisation übrig blieb, konnten die Methyljonone nicht mehr isoliert werden. Jedoch gelang es, den geruchlichen Nachweis beim Methyljonon b, wie beim Gemisch der beiden Methyljonone (dargestellt aus dem Gemisch der beiden Chlormethyläthylketone) zu erbringen (dem Verfahren nach als Methyljonon α). Methyljonon a verharzte leider durch zu langes Stehenlassen mit 85% H_3PO_4 [26] vollkommen und verbreitete nur Harzgeruch. Welches der beiden Methyljonone den angenehmeren Geruch besitzt, läßt sich demnach schwer sagen, nach meinem Empfinden hat jedoch Methylpseudojonon a einen feineren milderen Geruch als Methylpseudojonon b. Übrigens wurden bereits je 2 verschiedene Methyljonone durch fraktioniertes Abscheiden aus den Bisulfitverbindungen dem gewöhnlichen „Methyljonon" α und β isoliert und ihre physikalischen Konstanten veröffentlicht [27]. Es handelt sich dabei sehr wahrscheinlich um die beiden strukturisomeren Derivate, die aus meinen struktureinheitlichen Methylpseudojononen zu erhalten sind; es ist aber nicht festgestellt worden, welche Struktur den in der Patentschrift Methyljonon a und Methyljonon b genannten Isomeren zuzuschreiben sei.

Nach dem Verhältnis der Siedepunkte ist jedoch, in Analogie zu meinen Resultaten zu schließen, daß die höher siedenden Isomeren (in der Patentschrift mit a bezeichnet) dem Methylpseudojonon a entsprechen usw.

Derivate der Methylpseudojonone.

Bromaddition.

Um kristallisierende, möglichst scharf schmelzende Derivate der beiden Methylpseudojonone zu erhalten, wurde versucht, ein vollständig gesättigtes Bromderivat zu erhalten.



In einem solchen Produkt sind die Cis-trans-isomerien verschwunden, es können dagegen infolge der entstandenen asymetrischen Kohlenstoffatome neue Isomerien auftreten. (Gemische verschiedener Racemkörper).

Es wurde aber nur eine harzige Masse erhalten.

Kondensation mit Ketonreagentien.

Zur Charakterisierung der beiden Methylpseudojonone als Ketone durch auskristallisierende Kondensationsprodukte eignen sich weder die einfachen Semikarbazone, noch die Thiosemikarbazone, noch die p-Bromphenylhydrazone.

Die Pikrate der Aminoguanidinkondensationsprodukte[28] dagegen zeigen charakteristische Schmelzpunkte. Ein festes Semikarbazid-Semikarbazon[29] des Methylpseudojonons b konnte ebenfalls erhalten werden, das dann wohl auch zur Charakteristik dienen kann (sofern man von Methylpseudojonon, dargestellt aus Citral A, ausgeht.)

Acylierung der Di-hydro-β-oxy-pseudojonone und der Di-hydro-β-oxy-citrylidenessigester.

Zur Charakterisierung der Di-hydro-β-oxy-zwischenprodukte wurde versucht, sowohl das Benzoyl- als auch das Acetyl-derivat herzustellen. Leider konnten die erhaltenen Produkte nicht genügend gereinigt werden, um eindeutig beweisende, genaue Verbrennungen auszuführen. Hingegen konnte aus dem benzoylierten Produkte des Di-hydro-β-oxypseudojonons durch Hydrolyse reichlich wieder Benzoesäure zurückgewonnen werden, was das Vorliegen einer benzoylierten Fraktion beweist. Auch geruchlich unterscheiden sich die acylierten Derivate von den Methylpseudojononen resp. Citrylidenessigester. Aus dem Rohprodukt des Di-hydro-β-oxy-citrylidenessigesters konnte ein festes Benzoylderivat hergestellt werden, das aber kein Derivat des Di-hydro-β-oxy-citrylidenessigesters darstellt, sondern, wie nachgewiesen werden konnte, aus den Selbstkondensationsprodukten des Chloressigesters stammt. Dieses feste Produkt wurde weiter nicht untersucht.

Weitere Kondensationsmöglichkeiten.

Zur Darstellung der höheren Homologen des Pseudojonons ist die Barbier-Kondensation mit Halogenketonen die gegebene. Die Kondensation des Citrals mit Diäthylketon mittelst Natriumäthylat geht schlecht, die mit Dipropylketon[30] überhaupt nicht mehr.

Experimenteller Teil.

Citral puriss. wird, bevor es zu den verschiedenen Kondensationen gebraucht wird, im Vacuum destilliert und rektifiziert. Es siedet bei 110°—112° unter 12 mm Druck. Sein Semikarbazon schmilzt bei 130°—135° (Mischschmelzpunkt aus Citral A und B). Bei allen diesen Versuchen war es für die Ausbeute von Wichtigkeit, immer frisch destilliertes Citral zu verwenden wegen der Neigung des Citrals zur Verharzung.

Darstellung von Citral A.[32]

Citral A wird aus der Bisulfitverbindung hergestellt durch Schütteln mit kalter Sodalösung während kurzer Zeit. Die Bisulfitverbindung entsteht als kristallinische Masse aus Citral, konzentrierter Natriumsulfitlösung und etwas Eisessig in der Eiskälte. Aus Methylalkohol läßt sie sich umkristallisieren (unter nicht unbedeutendem Verlust). Aus 100 g Citral wurde zweimal umkristallisierte Bisulfitverbindung und aus dieser 23 g reines Citral A gewonnen.

A) I. Darstellung von Citrylidenessigester.

30 g trockenes Citral (A und B), 49 g trockener Chloressigester, 5 g Magnesiumspäne und einige wenige Dezigramme Quecksilberchlorid werden mit dem gleichen Volumen absolut trockenen Äthers und 3—4 fachen Volumen trockenen Toluols in einen Zweihalskolben mit Rückflußkühler gebracht. Das Magnesium soll bei diesen Quantitäten portionenweise zugegeben werden, bei kleineren Mengen jedoch nicht. Die starke Verdünnung und der Toluolzusatz bewirken eine Verbesserung der Ausbeute. Nach anfänglichem Anheizen auf dem Wasserbade beginnt die Reaktion ziemlich bald, besonders, wenn eine kleine Menge Magnesium zugegeben wird, das leicht amalgamiert, schon einmal zur Grignard- resp. Barbier-Reaktion verwendet worden ist. Die Reaktion

muß bei zu starkem Sieden durch äußerliche Kühlung mit Wasser gemäßigt werden. Nach Aufhören des Siedens wird noch 1—2 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Darauf gießt man die Lösung in eiskalte, verdünnte Essigsäure. Die gelb bis orange gefärbte, ätherische Schicht wird einige Male mit Wasser gewaschen, getrocknet, Äther und Toluol abdestilliert. Die verbleibende Flüssigkeit wird hernach im Vacuum destilliert und fraktioniert. Unter starkem Aufsieden und Wasserdampfentwicklung geht der Ester bei 144°—160° unter 9,5 mm Druck als klares, hellgelbes, dünnflüssiges Öl über. Als Nebenprodukt entsteht dabei zum Teil durch chlorhaltige Verbindung verunreinigter Acetessigester. Dieser wurde durch Umwandlung in Phenylmethylpyrazolon (Smp. 126°) nachgewiesen. Zum Teil aber entstanden auch andere unbekannte, leicht verharzende Produkte. Es konnte hingegen ein benzoyliertes Produkt vom Smp. 86° dargestellt werden, dessen Menge aber für eine Verbrennung nicht mehr ausreichte. Bei der vorhin erwähnten Vacuumdestillation lagern sich im Halse und im Ableitungsrohr des Destillierkolbens kleine Kristalle in geringer Menge an. Durch vorsichtiges Lösen mit Alkohol, Äther und mehrmaliges Umkristallisieren erhält man sie frei von sonst anhaftendem Ester und Harz. Ihr Schmelzpunkt liegt bei ca 143°.

Citrylidenessigester ist, wie bereits erwähnt, eine hellgelbe, ölige, angenehm pseudojononähnlich riechende Flüssigkeit. Der mehrmals destillierte und rektifizierte Ester siedet bei 151°— 153° unter 9,5 mm Druck. Die Ausbeute beträgt 46% bei Verarbeitung eines Drittels der vorhin erwähnten Mengen der Ausgangsprodukte. Bei größeren Mengenverhältnissen verbesserte sich die Ausbeute verschiedentlich um wenige Prozente.

Verbrennung: Subst.: 0,1525 g CO_2 = 0,4237 g H_2O = 0,1355 g
gef.: C = 76,02% H = 9,98%
ber.: C = 75,68% H = 9,91%
Formel: $C_{14}H_{22}O_2$

II. Darstellung der Citrylidenessigsäure:

Zur Darstellung der Citrylidenessigsäure kann entweder der rohe Dihydro-β-oxycitrylidenessigester mit den Nebenprodukten oder aber die ganze Fraktion des Citrylidenessigesters von 144°—160° unter 9,5 mm Druck genommen werden. Zur Verseifung verwendet man bei 30°—40° gesättigte, alkoholische Kalilauge und läßt sie ca. 2 Stunden bei Wasserbadtemperatur

auf den Ester einwirken[33]. Nach beendeter Verseifung wird der größte Teil des Alkohols auf dem Wasserbade verdampft. Dabei bemerkt man den schon im theoretischen Teil erwähnten Geruch nach Datteln und Rosinen neben dem des Methylgeraniols. Nach der Verdampfung des Alkohols wird zum verbleibenden Rest etwas Wasser zugegeben und daraufhin mit Äther ausgeschüttelt. In den Äther geht ein gelbes, angenehm riechendes Öl, das sich als Methylgeraniol erwies.

Siedepunkt: 109°—114° bei 8—9 mm Druck.

Verbrennung: Subst.: 0,1684 g CO_2 = 0,4850 g H_2O = 0,1769 g
gef.: C = 78,55% H = 11,76%
ber.: C = 78,57% H = 11,91%
Formel: $C_{11}H_{20}O$

Aus Citral und Methylmagnesiumjodid wurde ein Methylgeraniol[34] erhalten, das dem Gefundenen in jeder Weise entsprach.

Die Ausbeute übrigens war bei der Verseifung des Citrylidenessigesters sehr minim, während sie naturgemäß bei der Verseifung des Dihydro-β-oxycitrylidenessigesters viel größer war und ca. 25% betrug. Es sei hier noch erwähnt, daß versucht wurde, den Dihydro-β-oxycitrylidenessigester im Hochvacuum bei 1 mm Druck nach Möglichkeit unverändert überzudestillieren. Die Wasserabspaltung konnte aber auch da nicht vermieden werden.

Die stark alkalische Lösung von citrylidenessigsaurem Kali wurde nun unter Kühlung mit verdünnter Salzsäure bis zur sauren Reaktion versetzt. Nach dem Ausäthern, Waschen und Trocknen wurde die Citrylidenessigsäure im Vacuum bei 174°—176° unter 10 mm Druck überdestilliert. 37% beträgt die Ausbeute bei der Verseifung des Dihydro-β-oxycitrylidenessigesters, 47% bei der des Citrylidenessigesters, wobei zu bemerken ist, daß die Verseifung des letzteren nur mit 5 g vorgenommen worden ist.

Die Säure bildet ein dickflüssiges, geruchloses, gelbes Öl.

Verbrennung: Subst.: 0,1774 g CO_2 = 0,4815 g H_2O = 0,1463 g
gef.: C = 74,02% H = 9,23%
ber.: C = 74,23% H = 9,28%
Formel: $C_{12}H_{18}O_2$

III. Versuch der Darstellung von Citrylidenacetylchlorid.

1 Mol Citrylidenessigsäure wurde mit Äther verdünnt und 1 Mol Dimethylanilin zugegeben. Unter anfänglicher Kühlung

mit Eis wurde Thionylchlorid zutropfen gelassen. Nach beendeter Reaktion bildeten sich zwei Schichten, die voneinander getrennt wurden. Die dunkle, etwas harzige Masse besteht in der Hauptsache aus salzsaurem Dimethylanilin. Von der klaren, gelben oberen Schicht wird der Äther abdestilliert und das Produkt auf dem Wasserbade bis auf höchstens 50° erwärmt und unter Vacuum gesetzt, um unangegriffenes Thionylchlorid abzudampfen. Es wurde auch einmal versucht, das verbleibende Citrylidenacetylchlorid im Hochvacuum zu destillieren, doch zeigten deutlich weiße Nebel unter häufigem Überschäumen die Zersetzung des Produktes an. Der Siedepunkt lag bei 150°—165° unter 1—4 mm Druck. Daß überhaupt eine chlorhaltige Verbindung vorlag, konnte durch Kochen des entstandenen Produktes mit Kalilauge und nachherigem Ansäuern mit salzsäurefreier Salpetersäure und Zugabe von Silbernitratlösung nachgewiesen werden.

IV. Versuch zur Darstellung von Methylpseudojonon a.

Um zum Methylpseudojonon zu gelangen, mußte zuerst noch Äthylzinkjodid[35] hergestellt werden und zwar folgendermaßen:

1 Mol Äthyljodid, 1/3 Mol Essigester, das Doppelte der berechneten Menge von Zinkkupferpaar[36] werden zusammen auf einem Chlorcalciumbade am Rückflußkühler zuerst auf 100° und bei Nachlassen der Reaktion auf 110° erwärmt. Nach 3/4 Stunden ist die Reaktion beendigt. Citrylidenacetylchlorid wurde nun mit Toluol verdünnt und durch eine Kältemischung abgekühlt. Das Äthylzinkjodid wurde, so wie man es erhalten hat mit dem gleichen Volumen Toluol verdünnt, ebenfalls abgekühlt und vorsichtig tropfenweise zur Citrylidenacetylchloridlösung zugegeben. Wenn alles zugefügt ist, kann die Temperatur bis zur Zimmertemperatur erhöht werden. Beim Eingießen in eiskaltes Wasser sollte das Methylpseudojonon erhalten werden, es ergab sich aber fast nur eine harzige Masse. Beim Destillieren erhielt man einen Tropfen einer sehr dunkel gefärbten Flüssigkeit, die, vielleicht infolge ihrer Unreinheit, mit Semikarbazid kein festes Derivat lieferte. Beim Stehenlassen mit Essigsäure während Wochen konnte dann ein Veilchengeruch zwar beobachtet werden, hingegen war er infolge anderer Beimengung nicht besonders deutlich und angenehm. Da nämlich die Citrylidenacetylchloridlösung nicht ganz frei von Thionylchlorid war, so er hielt man beim Hinzugeben von Jodzinkäthyl Diäthylsulfoxyd, durch dessen

Umsatz, dann Diäthylsulfon und Diäthylsulfid. Diäthylsulfon konnte durch seinen Schmelzpunkt (70°) nachgewiesen werden, Diäthylsulfid verrät sich durch seinen Geruch (verglichen mit Diäthylsulfid, erhalten aus Kaliumsulfid und Äthyljodid[37]).

Zum Schluß sei bemerkt, daß die Versuchsbedingungen verschiedentlich variiert wurden, daß aber dennoch die Resultate keineswegs bessere waren.

V. Kondensation des Citrals mit Methyl-brommalonester und Magnesium.

Der Versuch, eine Barbier-Reaktion mit Methyl-brommalonester herbeizuführen, erwies sich bedeutend schwieriger als der mit Chloressigester.

15 g Citral, 50 g Methyl-brommalonester und 5 g Magnesium wurden unter Zusatz von einigen Dezigrammen Quecksilberchlorid und etwas amalgamiertem, bereits angegriffenem Magnesium in der 4 fachen Verdünnung absoluten Äthers auf dem Wasserbade am Rückflußkühler bis zur beginnenden Trübung der ätherischen Lösung erwärmt. Sobald die Reaktion einmal eingesetzt hat, kann sie sehr stürmisch werden und muß in diesem Falle durch Kühlung gedämpft werden. Das entstandene Kondensationsprodukt war bedeutend verharzter als das mit Chloressigester erhaltene. Die Ausbeute beträgt nur 10,5% an Rohprodukt. Bei der Vacuumdestillation (Siedepunkt 184°—197° unter ca. 10,5 mm Druck) erhält man eine dunkle, fast schwarze, ölige Flüssigkeit von angenehmem Geruch.

Verbrennung: Subst.: 0,1584 g CO_2 = 0,4055 g H_2O = 0,1265 g
gef.: C = 69,82% H = 8,94%
gef.: C = 70,54% H = 9,31%
ber.: C = 70,31% H = 9,09%
Formel: $C_{18}H_{28}O_4$

Der entstandene Ester wurde allerdings nicht mehr verseift, da der Weg zur Darstellung des Methylpseudojonons auf diese Art und Weise nicht zum Erfolge führte, wie die vorhergehenden Versuche der Chloressigester-Kondensation gezeigt hatten. Auch war die Wasserabspaltung in anderer Richtung vor sich gegangen, wie ja bereits schon im theoretischen Teil klargelegt wurde.

Natürlich wurde daher die Brompropionsäureester-Kondensation nicht ausgeführt.

Als Nebenprodukt der Methylbrommalonester-Kondensation wurde in größerer Menge Methylmalonester erhalten, wie Siedepunkt (86°—90° u. 14 mm) und Verbrennung beweisen;

Verbrennung: Subst.: 0,1987 g CO_2 = 0,4017 g H_2O = 0,1429 g
gef.: C = 55,13% H = 8,05%
ber.: C = 55,17% H = 8,05%
Formel: $C_8H_{14}O_4$

Acetessigester.

Über den Versuch, Acetessigester durch Barbier-Kondensation mittelst eines Überschusses von absolut trockenem Essigester und wenig Chloressigester in Gegewart von etwas absolutem Äther herzustellen, wurde schon im theoretischen Teil ausführlicher berichtet. Es ist noch zuzufügen, daß die Mengenverhältnisse von Essigester, Chloressigester und Äther sich wie 10: 1: 1 verhielten. Der Acetessigester war auch da nicht frei von chlorhaltigen Verunreinigungen, vielleicht auch schon deshalb, weil die Verdünnung die Barbier-Reaktion immerhin stark gemäßigt hatte. Ein Versuch, das erhaltene Produkt bei gewöhnlichem Drucke zu destillieren, zeigte Entwicklung salzsaurer Dämpfe. Die Ausbeute bewegt sich unterhalb 50%. Die höheren Kondensationsprodukte ergaben den angenehmen Datteln- und Rosinengeruch beim Behandeln mit alkalischen Mitteln, wie er bei der Verseifung des Citrylidenessigesters und Dihydro-β-oxycitrylidenessigesters beobachtet worden ist.

Mit Benzoylchlorid und verdünnter Natronlauge konnte aus dem Gemisch ein festes Benzoylderivat vom Smp. ca. 86° isoliert werden, das wahrscheinlich identisch ist mit dem gleich schmelzenden Benzoylderivat, das aus den Nebenprodukten der Citrylidenessigester-Darstellung erhalten werden konnte (Seite 19).

Versuch der Darstellung von Citrylidenacetamid.

Um Citrylidenacetamid darzustellen, wurde versucht, Citrylidenessigsäure-methylester, der in solchen Fällen leichter mit Ammoniak reagiert[10], durch 14tägiges Schütteln mit bei 5° gesättigt-wässrigem, wie alkoholischem Ammoniak ins Amid umzuwandeln. Leider trat die Umsetzung nur in so geringem Maße ein, daß eine weitere Verarbeitung nicht in Betracht kam.

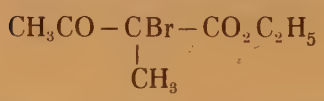
B) Versuch zur Darstellung des Methylpseudojonons a aus Citrylidenacetonitril und Äthylmagnesiumbromid.

Nach Vorschrift[13] werden 25 g Citral, 16 g Cyanessigsäure und 13 g Pyridin allmählich bis auf 105° erhitzt. Dabei findet eine ziemlich lebhafte Kohlendioxydentwicklung statt. Nach Beendigung der Reaktion wurde zum vorliegenden Zwecke nur Pyridin im Vacuum abdestilliert, da Citrylidenacetonitril bei der Destillation zum Teil sich polymerisiert. Das rohe Citrylidenacetonitril wird so, wie es ist, mit einem kleinen Überschuß an Methylmagnesiumbromid versetzt und alsdann das Ganze mit kalter, verdünnter Essigsäure behandelt. Die Zugabe von Äthylmagnesiumbromid geschieht allmählich und unter ständiger Kühlung. Trotzdem konnte nichts anderes als Harz und sonstige, übelriechende Produkte erhalten werden.

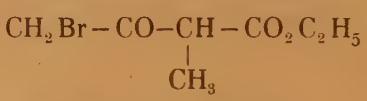
C) Versuch zur Darstellung der Methylpseudojonone mittelst der Brommethylacetessigester-Barbier-Kondensation.

Brommethylacetessigester[14] existiert in zwei Isomeren:

α-Brommethylacetessigester



γ-Brommethylacetessigester



Darstellung von α-Brommethylacetessigester.

Methylacetessigester wird in Gegenwart des doppelten Volumen Wassers und einige Eisstückchen, umgeben von einer Kältemischung, bromiert. Die Temperatur darf dabei nicht über 0° steigen. Nach der Bromierung wird sofort mit eiskaltem Wasser versetzt.

Darstellung von γ-Brommethylacetessigester.

Methylacetessigester wird mit der berechneten Menge Brom versetzt, 12 Stunden stehen gelassen und hernach durch mehrmaliges Waschen von Bromwasserstoff befreit.

Beide Ester sind Flüssigkeiten von starker Reizwirkung auf die Augen. Durch Destillation, auch im Vacuum, erleiden sie teils Zersetzung, teils Umlagerung und können daher auf diese Art und Weise nicht getrocknet werden. Durch Destillation oder auch durch längeres Stehenlassen wird γ-Brommethylacet-

essigester in Tetrinsäure[14] und Bromwasserstoff umgewandelt, α-Brommethylacetessigester zum Teil in den γ-Brommethylacetessigester. Zur Trocknung wurden beide in ätherischer Lösung mit frisch geglühtem Natriumsulfat vorgetrocknet. Der Äther wird im Vacuum verflüchtigt und die bis auf 30°—35° erwärmte Flüssigkeit im evakuierten Chlorcalciumexsikkator weiter getrocknet. Die erkaltete Flüssigkeit wurde wiederum mit absolutem Äther versetzt, mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther wieder abdestilliert nach der eben beschriebenen Art und gleicherweise im evakuierten Chlorcalciumexsikkator behandelt. Für die Barbier-Kondensation sind die Ester nun trocken genug. Es wurden zur Kondensation 1 Mol Citral, 2 Mol Ester und 2 Mol Magnesium genommen. Die Reaktion war ebenso schwer einzuleiten wie mit Methylbrommalonester. Die Verharzung war dabei noch größer, die Ausbeute daher äußerst gering. Die Flüssigkeit sott unter starker Dampfentwicklung und teilweisem Übersieden bei 170°—200° unter 19—20 mm Druck (α-Deriv.). Ein Tropfen einer schwarzgrünen, pseudojononartig riechender Flüssigkeit wurde erhalten. Ein Versuch, davon ein festes Semikarbazon zur erhalten, mißlang auch wieder (der Unreinheit des Produktes wegen). Die Versuche, feste Derivate des Methylpseudojonons als Pikrate des Aminoguanidinderivates zu erhalten, wurden erst viel später unternommen. Hingegen gelang es hier gut, mittelst Essigsäure nach wochenlangem Stehenlassen einen sehr angenehmen Veilchengeruch zu erzeugen. Somit scheint es, daß der Citrylidenacetessigester bei der Vacuumdestillation durch den abgespaltenen, überhitzten Wasserdampf durch Ketonspaltung Kohlendioxyd und Alkohol verloren hat: daher auch die außerordentlich große Gas- und Dampfentwicklung.

D) Darstellung der beiden Methylpseudojonone durch Barbier-Kondensation aus Citral und halogenierten Ketonen.[18]

Chlorierte Ketone stellt man durch Chlorieren bei 70° in Gegenwart des gleichen Volumen Wassers und von Marmorpulver dar. Bei der Bromierung der Ketone beträgt die Temperatur nur 50°.

Die Chlormethyläthylketone und besonders die Brommethyläthylketone sind Flüssigkeiten von außerordentlicher Reizwirkung auf die Augen und auch auf die Haut.

Von den Chlorderivaten sieden:

Methyl-α-chloräthylketon bei 114°—117°

Chlormethyläthylketon bei 132°—136°

Von den Bromderivaten sieden:

Methyl-α-bromäthylketon bei 35°—38° unter 12 mm Druck.

Brommethyläthylketon bei 85°—95° unter 12 mm Druck.

Brommethyläthylketon ($CH_2BrCOC_2H_5$) siedet nicht ganz unzersetzt und besonders auch bei längerem Stehen zersetzt es sich. Dennoch ist das Arbeiten mit den bromierten Ketonen im Laboratorium praktischer als die Verwendung der Chlorderivate, da die beiden Isomeren sich besser isolieren lassen. Zur Kondensation wurde zuerst im Überschuß von Citral gearbeitet, später im Überschuß von halogeniertem Keton. Da Citral wesentlich teurer ist als die Brom-methyläthylketone und da überschüssiges Citral wegen der Verharzungen nur unter großen Verlusten regeneriert werden kann, so wurde nur noch im Überschuß von halogeniertem Keton gearbeitet.

Die besten Ausbeuten wurden mit 1 3/4 Mol von Brommethyläthylketon und 1 Mol Citral erreicht. Die Darstellung geschieht für beide Isomere in genau gleicher Weise.

Darstellung:

20 g reines Citral, 35 g Brom-methyläthylketon und 5 g Magnesium wurden unter Zusatz von wenigen Dezigrammen Quecksilberchlorid und etwas leicht amalgamiertem Magnesium, das bereits schon einmal zu Barbier-Reaktionen verwendet worden war, mit dem gleichen Volumen absoluten Äthers und dem vierfachen Volumen trockenen Toluols auf dem Wasserbade (am Rückflußkühler) angeheizt bis zum Beginn der Trübung. Bei diesen Quantitäten muß Magnesium portionenweise zugegeben werden. Bei zu stürmisch verlaufender Reaktion mußte ab und zu der Kolben mit Wasser gekühlt werden. Sobald das Sieden etwas nachgelassen hatte, wurde noch während zwei Stunden mäßig erwärmt, wobei gleichzeitig der Kolben mit einem Tuche umwickelt wurde. Nach dem Erkalten wurde das ganze Reaktionsgemisch in eiskalte verdünnte Essigsäurelösung gegossen, ohne dabei unangegriffenes, überschüssiges Magnesium mit in die Essigsäurelösung zu gießen. Die ätherisch toluolische Lösung wurde mehrmals gewaschen und nachher mit Natriumsulfat getrocknet. Um aus dem entstandenen Dihydro-β-oxypseudojonon Wasser abzuspalten, wurde anfänglich versucht (genau wie bei der Kondensation mit Chloressigester) dies durch trockene De-

stillation im Vacuum zu erreichen. Man erhielt dabei aber eine schwarzgrüne, leicht zur Verharzung neigende Flüssigkeit von immerhin pseudojononähnlichem, aber deutlich davon verschiedenem Geruche. Außerdem war das Überschäumen und Übersieden manchmal direkt explosionsartig. Die Ausbeute war sehr gering, infolge außerordentlicher starker Verharzung. Hingegen wurde die destillierte Flüssigkeit bei längerem Aufbewahren oder bei einer schwachen Wasserdampfdestillation oder beim Behandeln mit Barytwasser heller und klarer. Auch der Zusatz von etwas Jod führt bei der Destillation zu dem gleichen, schlechten Resultat.[38]

Um diesem Mißstande abzuhelfen, wurde mit Natriumäthylat Wasser abgespalten, genau wie dies bei einer gewöhnlichen Kondensation des Citrals mit Aceton gebräuchlich ist. Auf diese Weise konnte nur ein $\Delta\alpha\beta$ Keton erhalten werden. Mit 20% Kalilauge[20] Wasser abzuspalten, wie dies in der Literatur angegeben ist, dürfte wegen der Empfindlichkeit der Pseudojonone[9] gegenüber starken Laugen gar nicht oder nur mit sehr großen Verlusten möglich sein. Die ätherisch-toluolische Lösung wurde daher während mindestens drei Stunden mit einer Lösung von 2%—3% Natriumäthylat in alkoholischer Lösung einwirken gelassen. Hernach wurde die etwas dunkler gewordene Flüssigkeit in eine eiskalte, verdünnte Essigsäurelösung gegossen. Es sei noch bemerkt, daß die Einwirkung des Natriumäthylats bei möglichst tiefer Temperatur stattzufinden hat, da sonst die Ausbeute merklich schlechter ist, also genau gleich wie bei der schon erwähnten Kondensation von Citral und Aceton in Gegenwart von Natriumalkoholat. Die Konzentration wie die Einwirkungsdauer können natürlich variiert werden, jedoch müssen sie auf alle Fälle so gewählt werden, daß, wenn die Reaktionsproduke destilliert werden, die Destillate immer noch eine schwach dunkle Färbung besitzen. In diesem Falle nämlich sind die Ausbeuten am besten und bei der weiteren Reinigung, bei der nochmaligen Destillation oder nur beim Stehenlassen werden die Destillate auch heller.

Nach der Wasserabspaltung wurde verdünnte Essigsäurelösung zugegeben, die ätherisch toluolische Lösung mehrmals gewaschen. Die Lösungsmittel wurden im Vacuum abdestilliert und im gleichen Kolben der verbleibende Rest einer schwachen Wasserdampfdestillation unterworfen zur Entfernung von Citral und eventuell anderen leichter flüchtigen Produkten. Zur weiteren Reinigung wurde die verbleibende Flüssigkeit mit einer konzentrierten Chlorcalciumlösuug (1:1) geschüttelt, wobei eine

sehr geringe Menge von der Chlorcalciumlösung aufgenommen wurde. Nach der Trocknung mit Chlorcalcium oder mit Natriumsulfat wurde die Flüssigkeit einer Vacuumdestillation unterzogen. In beiden Fällen (bei beiden Isomeren) wurde eine hellgelbe, etwas dickliche, ölige Flüssigkeit mit typischem Pseudojonongeruch erhalten. Die Reinigung kann auch durch Bisulfitlösung (10—15stündiges Kochen, wobei Citral weitgehend verändert und dimere und verharzte Produkte unangegriffen bleiben) geschehen. Die Ausbeuten bei dieser Operation waren jedoch nicht gerade ermutigend, umsomehr, als die Ausgangsmengen sehr gering waren.

Die Methylpseudojonone sieden:

a) bei 157°—162° unter 12,5 mm Druck.
b) bei 149°—154° unter 13,5 mm Druck.

Die Siedepunkte erhält man meistens unscharf, da sehr geringe Verunreinigungen, wie Citral oder dimere Produkte, wie schon Tiemann beobachtete [39], zur Erhöhung und Erniedrigung des Siedepunktes führen. Bei der ersten Destillation des Methylpseudojonons a erhielt man eine Fraktion, die zwischen 150°—166° sott und deren Verbrennung auf ziemlich reines Methylpseudojonon deutete. Die erste Fraktion des Methylpseudojonons b sott zwischen 142°—158° unter 13,5 mm Druck.

Die Verbrennung der gut gereinigten Methylpseudojonone ergab:

Verbrennung: Subst. a: 0,1569 g CO_2 = 0,4689 g H_2O = 0,1503 g
Subst. b: 0,1621 g CO_2 = 0,4846 g H_2O = 0,1543 g
gef. a: C = 81,50% H = 10,72%
gef. b: C = 81,53% H = 10,65%
ber. C = 81,55% H = 10,68%
Formel: $C_{14}H_{22}O$

Physikalische Konstanten:

Dichte: a: d_{15} = 0,9346 (?)
b: d_{15} = 0,9116

Refraktometrie: a: $n_{D_{16,5}}$ = 1,4917
b: $n_{D_{16,5}}$ = 1,5051

Es sei noch an dieser Stelle bemerkt, daß das Methylpseudojonon a infolge des nicht ganz reinen Brom-methyläthylketons (Sdp. 85°—95°) wahrscheinlich nicht ganz rein ist und

außerdem nur in geringer Menge erhalten wurde, sodaß z. B. die Konstanten der Dichte und Refraktometrie nicht genügend scharf gefaßt werden konnten.

Aus 20 g Citral und 35 g halogeniertem Keton wurde in einem (besten) Falle 7,9 g Methylpseudojonon erhalten, was einer Ausbeute von 29,5 % entspricht. Bei vielen Versuchen, bei denen die Einwirkung des Natriumäthylates zu lang oder bei erhöhter Temperatur oder in zu großer Menge stattfand, wurden zum Teil bedeutend schlechtere Ausbeuten erhalten (bis zu 10 %).

Schmelzpunkte.

Zur Charakteristik der Methylpseudojonone wurden die Derivate der Aminoguanidinpikrate[28] angewandt.

Die Schmelzpunkte ergaben folgende Werte:

a: 151°
b: 168°

Der Schmelzpunkt des Gemisches der Derivate aus gewöhnlichem „Methylpseudojonon" (dargestellt aus Citral, Methyläthylketon und Natriumäthylat) war bei 132°.

Diese Schmelzpunkte waren schwierig zu bestimmen, da die Substanz schon ca. 8 Grad vorher an zu sinteren begann, sich recht dunkel färbte und an der Wandung des Röhrchens in Tröpfchen kleben blieb. (Diese Angaben beziehen sich auf Methylpseudojonon a und b, erhalten aus dem natürlichen Gemisch von Citral A und B).

Zum Vergleich wurde auch der Schmelzpunkt des Derivates des Methylpseudojonons b, dargestellt aus Citral A (gereinigt über die Bisulfitverbindung) untersucht. Er befand sich bei 162°, also trotz Anwendung von einheitlichem Citral A volle 6 Grad unter dem des Derivates des Methylpseudojonons b aus gemischtem Citral. Dies rührt wahrscheinlich daher, daß bei der Mikrodestillation der überaus geringen, zur Verfügung stehenden Menge trotz Bisulfitreinigung Spuren von Verunreinigungen mit übergingen. (Es konnte nämlich wegen der geringen Menge und des langsamen Destillierens kein normaler Siedepunkt beobachtet werden.) Immerhin darf aus den angegebenen Zahlen ruhig geschlossen werden, daß bemerkenswerte Unterschiede im Schmelzpunkt der Kondensationsprodukte von Aminoguanidinpikrate bei Anwendung von Citral A oder von gemischtem Citral

(wobei der des Citral A höher sein müßte) nicht zu bestehen scheinen. Dies dürfte aber nicht für die Semikarbazone zutreffen, wie es das Beispiel des Citralsemikarbazon lehrt.

Aus noch übrig gebliebenem Methylpseudojonon b wurde ein Semikarbazino-Semikarbazon hergestellt, dessen Schmelzpunkt bei 176° war.

Es wurde auch versucht feste Derivate mittelst Thiosemikarbazid und p-Bromphenylhydrazin herzustellen. Mit p-Bromphenylhydrazin konnten erst nach längerem Stehen in schwachverdünnter Essigsäurelösung feste Derivate hergestellt werden. Es scheinen jedoch Derivate der entsprechenden Jonone oder aber eines Gemisches der Methyljonone und Methylpseudojonone zu sein. Die Schmelzpunkte dieser Derivate liegen alle innerhalb zweier Grade, nämlich 156°—158°. Desgleichen liegt auch der Schmelzpunkt des Derivates des gemischten Methylpseudojonons resp. Methyljonons bei 156°. (Käufliches Jonon gibt mit p-Bromphenylhydrazin beim Zutropfen mit Wasser sofort einen Kristallbrei, der umkristallisiert bei 142°—143° schmilzt.)

Mit Thiosemikarbazid konnte kein festes Derivat erhalten werden.

Acetylierung resp. Benzoylierung der Dihydro-β-oxypseudojonone.

Zum Nachweis (durch Acylierung) der primären Bildung von Dihydro-β-oxyderivaten bei der Kondensation von Citral mit halogenierten Ketonen wurde teils von den Kondensationsprodukten aus Citral und Brom-methyläthylketonen ausgegangen, teils von dem aus Citral, Chloraceton und Magnesium in ätherisch-toluolischer Lösung nach derselben Methode, wie schon beschrieben, erhaltenen Produkt. Auffallenderweise verläuft in diesem Falle die Barbier-Kondensation erheblich schlechter als mit den Brom- und auch den Chlormethyläthylketonen. Es mußte immer und immer wieder angeheizt werden, außerdem mußte hin und wieder amalgamiertes, schon einmal verwendetes Magnesium zugegeben werden. Nach beendigter Reaktion wurde das Kondensationsprodukt mit eiskalter, verdünnter Essigsäurelösung versetzt, gewaschen, getrocknet und, anfänglich in der Kälte, mit Essigsäureanhydrid (+ einer Spur von Acetylchlorid) vermischt, und schließlich auf dem Wasserbade schwach erwärmt. Nach einigem Stehen wurde das Reaktionsprodukt wieder mit Wasser gewaschen, dann getrocknet, und daraufhin im Vacuum destilliert. Das Aufsieden und die Dampfentwicklung blieben

zwar nicht aus, jedoch waren diese Erscheinungen bedeutend weniger heftig als bei der Vacuumdestillation der nicht acetylierten Dihydro-β-oxymethylpseudojonone. Diese Zersetzung bei der Destillation rührt jedenfalls daher, daß das Dihydro-β-oxyderivat nicht vollständig acetyliert ist und der entstehende Wasserdampf außerdem noch etwas verseifend wirkt. Nach nochmaligem Waschen und Trocknen erhält man schließlich eine mit der Zeit hell werdende, ölige Flüssigkeit von angenehmem Geruche. Siedepunkt: 157°—163° unter 14—15 mm Druck. Die Ausbeute ist spärlich und beträgt, berechnet auf das angewandte Citral rund 5%. Außerdem war das destillierte Produkt natürlich noch von Pseudojonon begleitet, sodaß keine Verbrennung davon gemacht werden konnte.

Das benzoylierte Produkt des Dihydro-β-oxymethylpseudojonon wurde durch viel Benzoylchlorid und sehr verdünnter Natronlauge in der Kälte und nachfolgendem, schwachem Erwärmen dargestellt. Nach der Reinigung durch Waschen und nachfolgendem Trocknen bildete es ein fast harziges, dickliches Öl, das innerhalb minus 10° und 0° erstarrte. Obwohl auch hier die Möglichkeit einer gründlichen Reinigung des benzoylierten Dihydro-β-oxymethylpseudojonons nicht vorhanden war, wurden dennoch Verbrennungen davon angestellt. Es ist in schwachem Alkohol schwer löslich und konnte so etwas gereinigt werden. Toluol und andere leicht flüchtige Substanzen wurden im Vacuum abgedampft.

Verbrennung: 1. Subst.: 0,1225 g CO_2 = 0,3492 g H_2O = 0,1040 g
2. Subst.: 0,1310 g CO_2 = 0,3600 g H_2O = 0,1142 g
gef. 1. C = 77,75% H = 9,50%
gef. 2. C = 76,21% H = 9,76%
ber. C = 76,83% H = 8,54%
Formel: $C_{21}H_{28}O_3$

Die Differenz der Resultate erklärt sich dadurch, daß die beiden Verbrennungen aus verschieden hergestelltem, benzoylierten Produkte stammen. Als Nebenprodukte dürften dabei Methylpseudojonon, Dihydro-β-oxymethylpseudojonon, Spuren von Citral, Toluol, Benzoesäure und Harz vorhanden sein. Bei der Kondensation des Citrales mit Chloraceton, die, wie schon erwähnt, manchmal recht langsam und unvollständig verläuft, entstehen dabei chlorhaltige Nebenprodukte und reichlich Harz, so daß Verbrennungen in solchen Fällen zwecklos sind.

Durch Verseifung des benzoylierten Produktes mit starker Natronlauge konnte nach dem Ansäuern Benzoesäure in reichlicher Menge nachgewiesen werden, womit also (und auch durch die Verbrennungen) die Existenz des benzoylierten Dihydro-β-oxymethylpseudojonons nachgewiesen ist. Auch geruchlich unterscheidet sich das benzoylierte Derivat merklich von Methylpseudojonon. (Der Geruch des Dihydro-β-oxymethylpseudojonons konnte nicht mit Sicherheit festgestellt werden, da der des Toluols und Äthers ihn etwas überdeckten.) Die Möglichkeit seiner Isolierung wäre einfach durch langsames Abdampfen des Toluols und Äthers im Vacuum vorhanden gewesen. Das Produkt wurde doch immer gleich weiter verarbeitet.

Im Anschluß sei auch die Acetylierung des Dihydro-β-oxycitrylidenessigesters erwähnt. Das Acetylderivat entsteht durch Zugabe von Essigsäureanhydrid zum rohen Kondensationsprodukt (bei der Einwirkung von Chloressigester auf Citral in Barbier-Reaktion). Bei der Destillation zersetzt es sich zum Teil etwas infolge nicht vollständiger Acetylierung. Der Siedepunkt liegt bei 158°—164° unter 12 mm Druck. Es ist ein hellgelbes nach Lindenblüten und Limonade riechendes Öl.

Versuch der Einwirkung von halogeniertem Keton auf sich selbst in Barbier-Reaktion.

Zu diesem Versuche wurde von käuflichem Chloraceton ausgegangen. Wie bereits schon bemerkt, ging die Barbier-Kondensation mit Chloraceton schlecht und das Reaktionsprodukt war eigentlich in der Hauptsache Harz. Dennoch wurde unter sehr langsamem Sieden eine kleine Menge einer dunklen, etwas verharzenden, stechend riechender Flüssigkeit (HCl Dämpfe?) erhalten, die mit Semikarbazid jedoch kein festes Derivat lieferte, das heißt, das erwartete Mesityloxyd war nicht vorhanden.

Bromierung des Methylpseudojonons.

In der Erwartung, durch Bromierung vielleicht zu festen Produkten zu gelangen, die keinerlei Stereomerie, sondern nur die entsprechenden zwei Isomeren bildeten, wurde Methylpseudojonon mittelst Brom-eisessiglösung bromiert. Der Erfolg war aber nur harzige Produkte.

Cyclisation der Methylpseudojonone. [25]

Die Cyclisation wurde mit Ameisensäure[40] und Phosphorsäure[26] versucht. Die Verharzung war außerordentlich groß in beiden Fällen (beim Arbeiten mit solch kleinen Mengen). Der Veilchengeruch konnte hingegen nur beim Versuch mit Ameisensäure wahrgenommen werden. Die physikalischen Konstanten der Methyljonone sind bereits durch Haarmann und Reimer festgestellt worden[27].

Anhang:

Zur Verbrennung hochsiedender, leicht verharzender Flüssigkeiten, wie Pseudojonon, Citrylidenessigester etc.

Da hochsiedende, leicht verharzende Flüssigkeiten (wie in den vorliegenden Fällen) bei der Verbrennung im Glasröhrchen immer ungenaue Resultate ergeben, so wurde einfach die Verbrennung dieser Stoffe im Kupferschiffchen ausgeführt, wobei man gute Resultate erhält. Im Glasröhrchen verharzen und verkohlen diese Flüssigkeiten und durch das Zusammenschmelzen des Röhrchens bei höherer Temperatur bleibt das Verkohlte vom Sauerstoff (Verbrennung) abgeschlossen.

Zusammenstellung der Resultate.

Citrylidenessigester

Siedepunkt: 151°—153° unter 9,5 mm Druck.
Verbrennung übereinstimmend mit Berechnung.

Acetyliertes Dihydro-β-oxycitrylidenessigester

Siedepunkt: 158°—164° unter 12 mm Druck.

Acetessigester

Nachweis als Phenylmethylpyrazolon Smp.: 126°.

Benzoyliertes, unbekanntes Kondensationsprodukt

Schmelzpunkt: 86°

Unbekannte Kristalle bei der Citrylidenessigesterdestillation

Schmelzpunkt: 143°

Citrylidenessigsäure

Siedepunkt: 174°—176° unter 10 mm Druck.
Verbrennung übereinstimmend mit Berechnung.

Methylgeraniol

Siedepunkt: 109°—114° unter 8—9 mm Druck.
Verbrennung übereinstimmend mit Berechnung.

Diäthylsulfon

Schmelzpunkt: 70°

Diäthylsulfid

Geruchliche Übereinstimmung mit synthetisch Hergestelltem.

Citrylidenmalonester

Siedepunkt: 184°—197° unter 10,5 mm Druck.
Verbrennung übereinstimmend mit Berechnung.

Methylmalonester

Siedepunkt: 86°—90° unter 14 mm Druck.
Verbrennung übereinstimmend mit Berechnung.

Citrylidenmethylacetessigester

Siedepunkt: 170°—200° unter 19—20 mm Druck.

Methylpseudojonon a

Siedepunkt: 157°—162° unter 12,5 mm Druck.
Dichte: d_{15} = 0,9346
Refraktometrie: $n_{D16,5°}$ = 1,4917°
Verbrennung übereinstimmend mit Berechnung.

Methylpseudojonon b

Siedepunkt: 149°—154° unter 13,5 mm Druck.
Dichte: d_{15} = 0,9116
Refraktometrie: $n_{D16,5°}$ = 1,5051°
Verbrennung übereinstimmend mit Berechnung.

Derivate der Aminoguanidinpikrate

(Mpj. a) Schmelzpunkt: 151°
(Mpj. b) Schmelzpunkt: 168°

Semikarbazino-Semikarbazon des Methylpseudojonon b

Schmelzpunkt: 176°

p-Bromphenylhydrazone

Schmelzpunkte: innerhalb 156°—158°

Acetyliertes Dihydro-β-oxypseudojonon

Siedepunkt: 157°—163° unter 14—15 mm Druck.

Benzoyliertes Dihydro-β-oxymethylpseudojonon

Erstarrungsprodukt: zwischen —10°—0°
Verbrennung annähernd übereinstimmend mit Berechnung.
Verseifung: Benzoesäure.

Zusammenfassung der verschiedenen Versuche.

Reinigung des Citrals.

Darstellung des Citral A.

A) Darstellung des Methylpseudojonons über das Säurechlorid:

I. Darstellung von Citrylidenessigester
   a) Barbier-Kondensation
   b) Wasserabspaltung durch Vacuumdestillation
   Untersuchung der Nebenprodukte
   1. Acetessigester
   2. Benzoylierung eines unbekannten Produktes
   3. Kristalle bei der Vacuumdestillation

II. Darstellung der Citrylidenessigsäure
   a) Verseifung des Dihydro-β-oxytrylidenessigesters
   b) Verseifung des Citrylidenessigesters
   Nebenprodukt: Methylgeraniol

III. Darstellung von Citrylidenacetylchlorid resp. -Amid
   a) aus Säure und Thionylchlorid
   b) Versuch zur Amidierung des Citrylidenessigsäuremethylesters mit
      1. conc. wässrigem Ammoniak
      2. conc. alkokolischem Ammoniak

IV. Darstellung von Methylpseudojonon a
   a) Darstellung von Jodzinkäthyl
   b) Einwirkung des Jodzinkäthyls auf Citrylidenacetylchlorid
   Nebenprodukte
   a) Diäthylsulfon
   b) Diäthylsulfid

V. Darstellung von Citrylidenmalonester
   a) Barbier-Kondensation mit Brom-methylmalonester
   b) Wasserabspaltung durch Vacuumdestillation
   Nebenprodukt: Methylmalonester
   Versuch einer Acetessigestersynthese

B) Darstellung des Methylpseudojonons a über Citrylidenacetonitril:
   I. Darstellung von Citrylidenacetonitril
   II. Einwirkung von Äthylmagnesiumbromid auf Citrylidenacetonitril

C) Darstellung der Methylpseudojonone über Citrylidenacetessigester:
   I. Darstellung der beiden Brom-methylacetessigester
   II. Barbier-Kondensation von Citral und den Brom-methylacetessigestern
   III. Kohlendioxyd- und Wasserabspaltung durch Vacuumdestillation

D) Darstellung der Methylpseudojonone mittelst den Brommethyläthylketonen:
   I. Darstellung der Brom-methyläthylketone
   II. Barbier-Kondensationen mit den Brom-methyläthylketonen
   III. Wasserabspaltung mittelst Natriumäthylat
   IV. Bestimmung der physikalischen Konstanten

E) Darstellung fester Derivate der Methylpseudojonone:
   I. Derivate der Aminoguanidinpikrate
   II. Semikarbazone und Thiosemikarbazone
   III. p-Bromphenylhydrazone
   IV. Bromierte Methylpseudojonone

F) Acetylierte und benzoylierte Derivate der Brom-methyläthylketon- und Chloressigester-Barbier-Kondensation:
   I. Acetylierter Dihydro-β-oxycitrylidenessigester
   II. Acetyliertes Dihydro-β-oxypseudojonon
   III. Benzoyliertes Dihydro-β-oxymethylpseudojonon

G) Selbstkondensation von Chloraceton in Barbier-Reaktion

H) Cyclisation der Methylpseudojonone.
   I. mit Phosphorsäure
   II. mit Ameisensäure

Anhang: Über die Verbrennung hochsiedender, leicht verharzender Flüssigkeiten.

Literaturverzeichnis.

1 Tiemann: B. 32, 117 (1899)
Tiemann und Kerschbaum: B. 33, 880 (1900)
Bouveault: Bl. [3] 21, 423 (1899)
Zeitschel: B. 39, 1782, 1785 (1906)

2 Beilstein: III. 506 (377)

3 Reformatsky: B. 20, 1210 (1887), B. 28, 2842 (1895)

3a Darzens: Bl. [4] 1, 179 (1907)

4 Sommelet: Ann. chim. phys. [8] 9, 533 (1906)

5 Houben: Methoden der organischen Chemie III, 940 (3 Aufl.)
H. Meyer: M. 22, 109, 415 (1901)

6 Houben: Meth. d. org. Ch.: IV, 899 (2. Aufl)
E. E. Blaise: Bl. [4] 9, 1 (1911)
„ C. 1911 I, 1807

7 Verley: C. 1905 II, 179

8 Houben: Meth. d. org. Ch. IV, 908 (2. Aufl.)

9 Tiemann: B. 31, 871 (1898)

10 Houben: Meth. d. org. Ch. III, 943 (3. Aufl.)
Hofmann: B. 15, 978 (1882)
E. Fischer und Dilthey: B. 35, 844 (1902)
Bannow: B. 35, 856 (1902)
H. Meyer: M. 27, 31 (1906), 35, 189 (1914)
Weddige: J. pr. [2] 10, 196, 12, 434 (1874/75)
Bonz: Z. ph. Ch., 2, 865 (1888)

11 L. Tétry: Bl. [3] 27, 601 (1902)

12 A. Verley: Bl. [3] 21, 414 (1899)

13 A. Verley: Bl. [3] 21, 413 (1899)

14 M. Conrad: B. 29, 1047 (1896)

15 Houben: Meth. d. org. Ch.: II, 1005 (3. Aufl.)
Tiemann: B. 31, 822/23 (1898)

16 Sehler: (Diss. 1897, Heidelberg): Über Citrylidenacetessigester

17 Metzner und Otto: D. R. P. 201058
„ „ C. 1908, II, 738

18 A. Kling: C. R. 140, 312 (1905)
A. Faworsky: J. pr. Ch. [2] 88, 656 (1913)
L. van Reymenant: C. 1901 I, 95

19 Houben: Meth. d. org. Ch. II, 949 (3. Aufl)

20 Houben: Meth. d. org. Ch. II, 960 (3. Aufl.)
Blaise und Maire: Bl. [4] 3, 265 (1908)

21 Houben: Meth. d. org. Ch. II, 985 (3. Aufl.)

22 Houben: Meth. d. org. Ch. II, 961 (3. Aufl.)
Fittig: A. 283, 51 (1894)
„ B. 27, 2677 (1894)

23 Tiemann: B. 31, 874/5 (1898) B. 32, 829 (1899)
Hibbert und Cannon: Journ. Am. Chem. Soc. 46, 119–130 (1924)
„ „ C. 1924 I, 1025
Stiehl: J. pr Ch. [2] 58, 79, 84, 89, (1898)

24 Houben: Meth. d. org. Ch. IV. 737 (2. Aufl.)

25 Grignard und Zorn: C. R. 150, 1177 (1910)
Strecker: B. 43, 1133 (1910)

26 Hibbert und Cannon: Journ. Am. Chem. Soc. 46, 119—130 (1924)
Beilstein III, 117 (88, 89)
Haarmann und Reimer: D. R. P. 129027
„ „ D. R. P. 133563
„ „ D. R. P. 138100
Schultz und Göttelmann: D. R. P. 288688
Tiemann: B. 31, 868—70 (1898)

27 Haarmann und Reimer: D. R. P. 129027

28 Haarmann und Reimer: C. 1904 I, 1379
„ „ D. R. P. 150827

29 Houben: Meth. d. org. Ch. III. 576 (3. Aufl.)
Thiele uud Bihan: A. 302, 302 (1898)
Baeyer: B. 27, 1919 (1894)

30 Houben: Meth. d. org. Ch. II, 1005 (3. Aufl.)

31 Hibbert und Cannon: Journ. Am. Chem. Soc. 46, 119—130 (1924)

32 Bouveault: Bl. [3] 21, 423 (1899)
Tiemann: B. 32, 117 (1899)

33 Tétry: Bl. [3] 27, 601 (1902)

34 Bayer: C. 1904 II, 624

35 Houben: Meth. d. org. Ch. IV, 899 (2. Aufl.)
E. E. Blaise: Bl. [4] 9, 1 (1911)

36 Houben: Meth. d. org. Ch. IV, 898 (2. Aufl.)
Gladstone und Tribe: Soc. 35, 567 (1879)

37 Houben: Meth. d. org. Ch. III, 1254 (3. Aufl.)

38 R. Haecker: (Diss. 1930, Basel): Untersuchungen über die Stereoisomerie $\Delta\alpha\beta$ Ketone aus der Kondensation von Citronellal mit Aceton.

39 Tiemann: B. 31, 871 (1898)

40 Haarmann und Reimer: D. R. P. 133563

Curriculum vitae.

Ich, Robert Egmont Alfred Hegar, wurde am 12. Juni 1905 als Sohn des Robert Hegar, Kaufmann, von Basel und seiner Gattin Marie Philippine Pauline, geb. Menningen, in Basel geboren. Ich besuchte zuerst die Freie Schule, dann das Untere Gymnasium und die Obere Realschule, wo ich im Herbst 1924 das Maturitätszeugnis und in Bern das Zusatzzeugnis in Latein erhielt. Alsdann immatrikulierte ich mich an der Universität Basel, um mich anfänglich dem Studium der Pharmacie zu widmen, im Herbst 1926 bestand ich die naturwissenschaftliche Prüfung für Apotheker. Im darauffolgenden Wintersemester als Praktikant einer Apotheke erkrankte ich und gab daraufhin das begonnene Studium auf, um mich dem der Chemie zuzuwenden. Im Wintersemester 1927 war ich an der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin, im Sommersemester 28 in Basel, im Wintersemester 28/29 in Genf, im Sommersemester 29 in Wien immatrikuliert, um dann in Genf die vorliegende Arbeit zu beginnen. Nach deren Beendigung arbeitete ich in Basel privat an verschiedenen chemischen Aufgaben bis zur Gegenwart.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. E. Cherbuliez, für seine Leitung, wie für seine theoretischen und praktischen Ratschläge meinen besten Dank auszusprechen.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten:

Bernoulli, Binz, Bodenstein, Briner, Cherbuliez, Fichter, Fock, Freundlich, Friedenthal, Günther, Guye, Hagenbach, Hahn, Heller, Heß, Himmelbaur, Hunziker, Jaeger, Jäger, Leuchs, Liben, Mallwitz, Fr. Meyer, Ohle, Paillard, Pictet, Rona, Rost, Rupe, Schidlof, Schrauth, Schüepp, Senn, Späth, Spiro, Steudel, Veillon, Vischer, Zerner.

Allen diesen Herren sei für ihre Bemühungen bestens gedankt.